

Tooth filling made of barium-free glass with good X-ray absorption

Publication number: EP0716049

Publication date: 1996-06-12

Inventor: GRABOWSIK DANUTA (DE); CLEMENT MARC DR (DE); DAIMER JOHANN (DE); PASCHKE HARTMUT DR (DE)

Applicant: SCHOTT GLASWERKE (DE); ZEISS STIFTUNG (DE)

Classification:







- international: **A61K6/06; C03C3/076; C03C3/097; C03C4/08; A61K6/02; C03C3/076; C03C4/00;** (IPC1-7): C03C3/097; A61K6/06; A61K6/083; C03C4/08

- european: A61K6/06; C03C3/076; C03C3/097; C03C4/08F

Application number: EP19950118222 19951120






Priority number(s): DE19944443173 19941205

Also published as:

  US5641347 (A1)
 JP8225423 (A)
 EP0716049 (A3)
 DE4443173 (A1)
 EP0716049 (B1)

more >>

Cited documents:

 WO9418134
 EP0622342
 DE4323143
 XP002000305
 JP2153839

more >>

Report a data error here

Abstract of **EP0716049**

Barium-free dental glass with good X-ray absorption properties comprises the following (in wt.%): 50-75 silica, 5-30 zirconia, 0-5 lithium oxide, 0-25 sodium oxide, 0-25 potassium oxide and 0-25 alkali metal oxides (w.r.t. oxides). The glass comprises (in wt.%): 55-70 SiO₂, 10-25 ZrO₂, 0-5 Li₂O, 10-25 Na₂O, 0-25 K₂O, 15-25 alkali oxides, 0-10 CaO, 0-3 F₂, 0-10 SrO, 0-5 MgO, 0-10 Al₂O₃, 0-10 GeO₂, 0-10 P₂O₅, 0-5 TiO₂, 0-10 La₂O₃, 0-10 Y₂O₃, 0-10 Ta₂O₃, 0-10 Gd₂O₃, 0-10 ZnO, 0-10 B₂O₃ and 0-10 Nb₂O₅. The break index (nd) is 1.5-1.6, and the Al equiv. thickness is ≥ 2.5 mm. The mean particle size of the glass powder is ≤ 10 (0.5-5) μ m, and it is used as a filler for the synthetic resin tooth filling paste.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 716 049 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
12.06.1996 Patentblatt 1996/24

(51) Int. Cl.⁶: **C03C 3/097**, C03C 4/08,
A61K 6/083, A61K 6/06

(21) Anmeldenummer: 95118222.9

(22) Anmeldetag: 20.11.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

(30) Priorität: 05.12.1994 DE 4443173

(71) Anmelder:
• Schott Glaswerke
D-55122 Mainz (DE)
Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR IT LI
• Carl-Zeiss-Stiftung
trading as SCHOTT GLASWERKE
D-55122 Mainz (DE)
Benannte Vertragsstaaten:
GB

(72) Erfinder:
• Grabowsik, Danuta
D-65232 Taunusstein (DE)
• Clement, Marc, Dr.
D-55118 Mainz (DE)
• Daimer, Johann
D-84051 Oberahrain (DE)
• Paschke, Hartmut, Dr.
D-84030 Ergolding (DE)

(54) Bariumfreies Dentalglas mit guter Röntgenabsorption

(57) Es wird ein bariumfreies Dentalglas mit guter Röntgenabsorption beschrieben, das eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) besitzt von SiO₂ 50-75; ZrO₂ 5-30; Li₂O 0-5; Na₂O 0-25; K₂O 0-25; Σ Alkalioxide 0-25. Bevorzugt wird ein Dentalglas der Zusammensetzung von SiO₂ 55-70; ZrO₂ 10-25; Li₂O 0-25; Na₂O 10-25; K₂O 0-25; Σ Alkalioxide 15-25. Das Glas kann ferner noch bis zu 3 Gew.-% Fluor, bis zu 5 Gew.-% MgO, bis zu 5 Gew.-% TiO₂ und jeweils bis zu 10 Gew.-% der Oxide Al₂O₃, GeO₂, P₂O₅, La₂O₃, Y₂O₃, Ta₂O₃, Gd₂O₃, B₂O₃, ZnO und Nb₂O₅ enthalten. Das Glas findet in Pulverform mit einer mittleren Teilchengröße von ≤ 10 µm Verwendung als Füllmittel für Dentalkomposite zum Füllen von Zähnen.

EP 0 716 049 A2

Beschreibung

Für Zahnfüllungen werden in zunehmendem Maße Dental-Komposite eingesetzt, um mögliche Nebenwirkungen von Amalgam-Füllungen zu umgehen und um einen besseren ästhetischen Eindruck zu erzielen. Dental-Komposite bestehen in der Regel aus einem anorganischen Anteil und einem organischen Kunstharz-Binder. Der anorganische Anteil besteht überwiegend aus Glaspulver. An das verwendete Glaspulver werden neben den für eine gute Füllung notwendigen Pulvereigenschaften auch noch bestimmte Anforderungen an die physikalischen und chemischen Eigenschaften des für das Pulver zu verwendenden Glases gestellt.

Das Glaspulver muß zunächst eine hohe Festigkeit besitzen. Weiterhin muß der Brechungsindex der Füllung an den des Kunstharzes angepaßt sein, um sicherzustellen, daß die Zahnfüllung den ästhetischen Anforderungen entspricht, d. h. daß sie vom Zahnschmelz kaum noch zu unterscheiden ist. Weiterhin wichtig ist, daß die thermische Ausdehnung des Glases im Verwendungsbereich der Füllung, d. h. bei Temperaturen zwischen 30 °C und 70 °C der des Zahnmaterials angepaßt ist, um sicherzustellen, daß die Füllung eine ausreichende Temperaturwechselbeständigkeit aufweist. Gerade durch den Wechsel von kalten und heißen Speisen ist hier die Gefahr gegeben, daß die Füllung durch derartige thermische Belastungen an Haltbarkeit verliert. Üblich ist ein möglichst kleiner Ausdehnungskoeffizient für das Glas, weil damit die verhältnismäßig hohe thermische Ausdehnung des Kunstharz-Binders kompensiert werden kann.

Ferner soll sich die Zahnfüllung im Röntgenbild deutlich von dem des Zahnmaterials abheben, um Randspalte und Sekundärkaries erkennen zu können. Das bedeutet, daß das Glas eine Mindest-Röntgenopazität aufweisen muß. Gemäß ISO 4049: 1988 (E) muß die Röntgenopazität einer Füllung bei einer Schichtdicke von 2 mm größer sein als die einer Aluminiumplatte gleicher Dicke. Die Röntgenopazität der Füllung wird als sogenannte Aluminiumgleichwertdicke angegeben. Unter Aluminiumgleichwertdicke wird die Dicke einer Aluminiumplatte verstanden, die die gleiche Röntgenabsorption wie eine 2 mm dicke Platte aus dem Füllungsmaterial hervorruft. Eine Aluminiumgleichwertdicke von 3 bedeutet demnach, daß eine 2 mm dicke Füllung die gleiche Absorption hervorruft wie eine 3 mm dicke Aluminiumplatte.

Weiterhin muß eine gute chemische Beständigkeit des Glaspulvers gegen Wasser, Säuren und Laugen zu einer langen Lebensdauer der Zahnfüllung beitragen. Wegen möglicher toxischer Nebenwirkungen soll auf die Verwendung von Barium-Bestandteilen in dem Glas verzichtet werden, obwohl diese Bestandteile eine gute Röntgenopazität hervorrufen. Die Verwendung von bleihaltigen Bestandteilen ist aus toxischen Gesichtspunkten grundsätzlich verboten.

Aus US-PS 47 75 592 ist ein Fluoro-Aluminosilikat-Glaspulver zur Verwendung im Dentalbereich bekannt. Die Grundgläser für diese Pulver besitzen jedoch nur eine sehr geringe Kristallisationsstabilität, so daß sich ihre Herstellung aufwendig gestaltet. Die Gläser besitzen einen sehr hohen Fluorgehalt von etwa 10 bis 40 Gew.-% und müssen zur Erzielung einer ausreichenden Härte und chemischen Beständigkeit Al_2O_3 -Anteile von bis zu 40 Gew.-% enthalten. Dennoch ist die hydrolytische Beständigkeit der Glaspulver nicht befriedigend.

Weiterhin ist aus der älteren Deutschen Patentanmeldung P 43 23 143.7 ein bariumfreies Dentalglas mit hoher Röntgenabsorption bekannt, das eine Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis besitzt von SiO_2 45-65; B_2O_3 5-20; Al_2O_3 5-20; CaO 0-10; SrO 15-35 und F_2O 0-2.

Die gute Röntgenopazität wird hier durch einen verhältnismäßig hohen Anteil an SrO erreicht.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein weiteres Dentalglas zu finden, das eine gute Röntgenabsorption besitzt, frei ist von Barium und Blei und das eine gute chemische und thermische Beständigkeit hat.

Diese Aufgabe wird durch das in Patentanspruch 1 beschriebene Dentalglas gelöst.

Das Glas kann aus einer minimalen Anzahl an Komponenten aufgebaut werden, was die toxikologische Beurteilung des Glases auf mögliche Nebenwirkungen erheblich erleichtert.

Als glasbildende Komponenten werden in dem Glas SiO_2 in Mengen von 50-75 Gew.-% und ZrO_2 in Mengen von 5-30 Gew.-% eingesetzt. Steigt der Anteil an ZrO_2 über 30 %, so wird das Erschmelzen dieser Gläser sehr schwierig und damit die Herstellkosten solcher Gläser sehr hoch. Bevorzugt werden ZrO_2 -Anteile von 10-25 Gew.-% eingesetzt. Durch den Zirkongehalt werden die mechanischen Eigenschaften und hierbei besonders die Zug- und Druckfestigkeit deutlich verbessert sowie die Sprödigkeit des Glases herabgesetzt. Der SiO_2 -Anteil soll zwischen 50 und 75 Gew.-% liegen, bevorzugt wird ein SiO_2 -Gehalt von 55-70 Gew.-%. Um das Aufschmelzen des $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Glases zu erleichtern, können dem Glas bis zu insgesamt 25 Gew.-% Alkalioxide in Form von 0-25 Gew.-% Na_2O , 0-25 Gew.-% K_2O und/oder 0-5 Gew.-% Li_2O zugesetzt werden. Steigt der Anteil an Alkalioxiden über 25 Gew.-%, so verringert sich die chemische und mechanische Beständigkeit des Glases und der thermische Ausdehnungskoeffizient steigt deutlich an. Bevorzugt wird es, wenn der Gehalt an Na_2O zwischen 10 und 25 Gew.-%, an K_2O zwischen 0 und 15 und an Li_2O zwischen 0 und 5 liegt, wobei der Gesamtgehalt der Alkalioxide vorzugsweise zwischen 15 und 25 Gew.-% liegen soll. Mit diesem Alkaliegehalt erreicht man eine gute Einschmelzbarkeit des Glases bei guter chemischer Beständigkeit.

Zur Korrektur des Brechungsindex kann die Zugabe von bis zu 3 Gew.-% Fluor von Vorteil sein. Das Glas kann ferner bis zu 10 Gew.-% CaO enthalten. CaO kann dem Glas zugesetzt werden, um die physikalischen Eigenschaften des Glases zu variieren. CaO trägt z.B. bei zur Erhöhung der Aluminiumgleichwertdicke. Im Vergleich zu Si besitzt Calcium den etwa 3-fachen Massenschwächungskoeffizienten.

Ein Überschreiten des Anteils an CaO führt allerdings zu einer Verschlechterung der Röntgenabsorption des Glases bei gleichzeitiger Steigerung der Entglasungsneigung.

Ohne die Eigenschaften des Glases wesentlich zu beeinträchtigen, können auch in dem Glas noch bis zu 10 Gew.-% SrO, bis zu 5 Gew.-% MgO, bis zu 10 Gew.-% Al₂O₃, bis zu 10 Gew.-% GeO₂, bis zu 10 Gew.-% P₂O₅, bis zu 5 Gew.-% TiO₂, und jeweils bis zu 10 Gew.-% La₂O₃, Y₂O₃, Ta₂O₃, Gd₂O₃, ZnO, B₂O₃, Nb₂O₅ und P₂O₅ vorhanden sein. Die Zahl der in dem Glas vorhandenen zusätzlichen Oxide sollte aber nach Möglichkeit nicht zu hoch gewählt werden, um das Ziel einer einfachen toxikologischen Beurteilung des Glases nicht aus den Augen zu verlieren.

Um die optischen Eigenschaften der Zahnfüllung dem Zahnschmelz möglichst anzupassen, wird der Brechwert des Glases dem des Kunstharzes angepaßt. Verwendete Kunstharze haben Brechungsindizes im Bereich von 1,5 bis 1,6. Das erfindungsgemäße Glas besitzt einen Brechwert von unter 1,6 und erfüllt somit diese Forderung.

Für die zahnärztliche Praxis ist die gute Erkennbarkeit der Füllung im Röntgenbild von hoher Bedeutung. Mit dem erfindungsgemäßen Glas hergestellte Füllungen besitzen Aluminiumgleichwertdicken von > 2,5 mm, im allgemeinen > 3 mm und besitzen damit die erforderlichen Eigenschaften für die Verwendung in der Zahnrestauration. Unter Aluminiumgleichwertdicke wird die Dicke einer Aluminiumplatte verstanden, die die gleiche Röntgenabsorption wie eine 2 mm dicke Füllung besitzt.

Nach seiner Herstellung wird aus dem Glas in an sich bekannter Weise z. B. durch Mahlen und ggf. Sieben ein Glaspulver hergestellt, das die für Dentalzwecke übliche durchschnittliche Teilchengröße von < 10 µm, insbesondere 0,5 bis 5 µm, bevorzugt 0,7 bis 1,5 µm besitzt. Die Pulverkörnung spielt eine wichtige Rolle, sie beeinflusst die Polierbarkeit der Komposite, sowie die Abrasions- und mechanische Festigkeit. Zur Erzielung guter mechanischer Eigenschaften ist in üblicher Weise eine nicht zu enge Korngrößenverteilung günstig, wie sie z. B. durch übliche Vermahlung und Absiebung der Grobanteile erreicht wird. Eine maximale Teilchengröße von 40 µm, vorzugsweise 20 µm, insbesondere 10 µm sollte nicht überschritten werden. In dieser Form ist das Glaspulver zur Verwendung als Füllmittel für als Zahnfüllungen verwendete Dental-Komposite besonders geeignet.

Es ist vielfach üblich, die zur Verwendung als Füllmittel für Dentalkomposite eingesetzten Glaspulver zu silanisieren, wobei die Silanisierung sowohl an sich als auch für diesen Verwendungszweck wohlbekannt ist. Die Silanisierung erleichtert das Erreichen eines hohen Füllgrades im Komposit und wirkt sich günstig auf die mechanischen Eigenschaften des Komposits aus.

Zur Herstellung von als Zahnfüllung verwendbaren Dental-Kompositen wird das Glaspulver mit in der Zahnmedizin üblichen, härtbaren Kunstharzen gemischt. Als Kunstharze werden überwiegend UV-härtbare Harze auf Acrylat-, Methacrylat-, 2,2-Bis-[4-(3-Methacryloxy-2-hydroxypropoxy)-phenyl]-propan-(Bis-GMA-), Urethan-Methacrylat-, Alcan-diolmethacrylat- oder Cyanacrylatbasis verwendet. Das zur Füllung verwendete Glaspulver liegt in den fertigen Kunstharzpasten in Gewichtsanteilen von bis zu 80 Gew.-% vor, wobei angestrebt wird, den Glaspulveranteil aus Festigkeitsgründen so hoch wie möglich zu wählen.

Beispiele:

Aus üblichen, reinen Rohstoffen wurden 6 Gläser erschmolzen, deren Zusammensetzung und Eigenschaften in der Tabelle zusammengefaßt sind. Gemessen wurde der Brechungsindex bei 587 nm Wellenlänge (n_d) und die Aluminiumgleichwertdicke (AG) nach ISO 4049.

Tabelle

Beispielgläser (Angaben in Gew.-%)						
	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	65,7	64,0	55,0	63,0	70,0	65,0
ZrO ₂	10,0	16,0	20,0	12,0	5,0	25,0
Na ₂ O	24,3	20,0	25,0	15,0	25,0	10,0
CaO				10,0		
n_d	1,5300	1,5478	1,5681	1,5606	1,5133	1,5665
AG (mm)	2,8	3,8	4,6	3,3	2,5	4,9

Patentansprüche

1. Bariumfreies Dentalglas mit guter Röntgenabsorption,
gekennzeichnet durch
eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von

SiO ₂	50 - 75
ZrO ₂	5 - 30
Li ₂ O	0 - 5
Na ₂ O	0 - 25
K ₂ O	0 - 25
Σ Alkalioxide	0 - 25

2. Dentalglas nach Anspruch 1,
gekennzeichnet durch
eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von

SiO ₂	55 - 70
ZrO ₂	10 - 25
Li ₂ O	0 - 5
Na ₂ O	10 - 25
K ₂ O	0 - 25
Σ Alkalioxide	15 - 25

3. Dentalglas nach Anspruch 1 oder 2,
gekennzeichnet durch
einen zusätzlichen Gehalt (in Gew.-% auf Oxidbasis) von

CaO	0 - 10
F ₂	0 - 3

4. Dentalglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3,
gekennzeichnet durch
einen zusätzlichen Gehalt (in Gew.-% auf Oxidbasis) von

5

10

15

20

25

SrO	0 - 10
MgO	0 - 5
Al ₂ O ₃	0 - 10
GeO ₂	0 - 10
P ₂ O ₅	0 - 10
TiO ₂	0 - 5
La ₂ O ₃	0 - 10
Y ₂ O ₃	0 - 10
Ta ₂ O ₃	0 - 10
Gd ₂ O ₃	0 - 10
ZnO	0 - 10
B ₂ O ₃	0 - 10
Nb ₂ O ₅	0 - 10
P ₂ O ₅	0 - 10

5. Dentalglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4,
gekennzeichnet durch
einen Brechungsindex n_d von 1,5 bis 1,6 und eine Aluminiumgleichwertdicke von $\geq 2,5$ mm.
6. Verwendung eines Dentalglases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5 als Glaspulver zur Herstellung von Kunstharzkompositen für die Zahnfüllung.
7. Verwendung eines Glaspulvers nach Anspruch 6 mit einer mittleren Teilchengröße von $\leq 10 \mu\text{m}$, insbesondere 0,5 bis 5 μm als Füllmaterial für zur Zahnfüllung verwendete Kunstharzpasten (Kunstharzkomposite).

40

45

50

55